

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-173267  
(43)Date of publication of application : 13.07.1993

(51)Int.CI. G03C 1/015  
G03C 1/035  
G03C 1/34

(21)Application number : 03-343180 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 25.12.1991 (72)Inventor : SAITO MITSUO

## (54) MANUFACTURE OF HALOGENIZED SILVER EMLUSION PARTICLE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide plate-form halogenized silver emulsion particles wherein a reduction silver nucleus inside a particle is regulated to an optimum state and excellent sensitivity and graininess are provided.

**CONSTITUTION:** In manufacture of plate-form halogenized silver emulsion particles having a parallel twinning surface through at least formation of a nucleus and Ostwald aging, aging has one or more features of the following. 1) Aging is effected under a pressure being 1.05 times as high as an atmospheric pressure. 2) Aging is effected under the presence of an antifoggant and in a state that pH is ( $pK_a$  of the antifoggant-0.5< pH). 3) Aging is effected under the presence of NH<sub>3</sub> and/or organic amine at pH of 8.0 or more for three minutes or more. pH is then reduced to 7.5 or less and aging is effected for three minute or more.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-173267

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 C 1/015  
1/035  
1/34

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全11頁)

(21)出願番号

特願平3-343180

(22)出願日

平成3年(1991)12月25日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 斎藤 光雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤粒子の製造方法

(57)【要約】

【目的】粒子内部の還元銀核が最適に調整された感度、粒状性の優れた平板状ハロゲン化銀乳剤粒子を提供することにある。

【構成】少なくとも核形成、オストワルド熟成を経ることにより、平行双晶面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子を製造する方法において、該熟成が少なくとも次の1つ以上の特徴を有する製造方法である。

1) 該熟成が大気圧の1.05倍以上の加圧下で行なわれる。

2) 該熟成がかぶり防止剤の存在下で、pHが(該かぶり防止剤のpKa<sub>0</sub>-0.5 < pH)で行なわれる。

3) 該熟成がNH<sub>3</sub>および/もしくは有機アミンの存在下でpH8.0以上で3分間以上行なわれ、次にpHを7.5以下に下げ、3分間以上熟成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも分散媒を含む溶液中で、少なくとも核形成、オストワルド熟成を経ることによって、平行な双晶面を2枚以上含むハロゲン化銀乳剤粒子を製造する方法において、該熟成が大気圧の1.05倍以上の加圧下で行なわれることを特徴とするハロゲン化銀乳剤粒子の製造方法。

【請求項2】少なくとも分散媒を含む溶液中で、少なくとも核形成とオストワルド熟成を経ることによって、平行な双晶面を2枚以上含むハロゲン化銀乳剤粒子を製造する方法において、該熟成が、かぶり防止剤の存在下で、pHが(該かぶり防止剤のpKa<sub>a</sub> - 0.5 < pH)で行なわれることを特徴とするハロゲン化銀乳剤粒子の製造方法。

【請求項3】該熟成に続く結晶成長時のpHが(pH < 該かぶり防止剤のpKa<sub>a</sub>)であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀乳剤粒子の製造方法。

【請求項4】少なくとも分散媒を含む溶液中で、少なくとも核形成とオストワルド熟成を経ることによって、平行な双晶面を2枚以上含むハロゲン化銀乳剤粒子を製造する方法において、該熟成をNH<sub>3</sub>および／もしくは有機アミンの存在下でpH 8.0以上で3分間以上行ない、次にpHを7.5以下に下げ、3分間以上熟成することを特徴とするハロゲン化銀乳剤粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は写真の分野で有用なハロゲン化銀(以後、AgXと記す)乳剤粒子の製造方法に關し、特に平行双晶面を有するAgX乳剤粒子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】平行双晶面を有する平板状AgX乳剤粒子比率の高いAgX乳剤を製造する場合、少なくとも核形成後、熟成過程を経る。この熟成過程で熟成を促進する為にAgX溶剤を使用することが多い。特にAgX溶剤としてアンモニアがよく用いられる。これに関しては特開昭51-39027、同63-107813、同63-107814、同61-6643、特開平2-838、米国特許第5,013,641の記載を参考にすることができる。即ち、アンモニアを加えたり、アンモニウム塩とアルカリ剤を加えてアンモニアを発生させて熟成を行なっている。この場合、アンモニアが熟成促進剤として効果的に働く為には、乳剤のpHは通常9.0以上が要求される。この為にAgX粒子が還元され、還元銀核を多く有する種晶が形成される。

【0003】高感度で高画質のAgX乳剤を得る為にはこの還元銀核の生成量やサイズを最適に調節することが好ましい。その最適値は各製品種に応じて異なる。従って、目的に応じて該還元銀核の生成を調節できことが好ましい。しかし、従来技術は非平板状粒子を消失させ

るオストワルド熟成作用と、該還元銀核の生成を調節する作用の両者を機能分離化していない。従って両者を満足させる方法は開示されていない。NH<sub>3</sub>以外のAgX溶剤として、チオエーテル類やSCN<sup>-</sup>塩、チオ尿素類を用い、乳剤のpHを8.5以下にすることもできるが、該熟成後にもAgX溶剤作用が存在し、以降の過程で種々の悪い作用を引き起す。従って、不十分である。なお、平行双晶面を含む平板状乳剤粒子の結晶成長過程にてトラアザインデンを共存させることに関しては特開昭61-14630に記載されているが、熟成過程に共存されることに関する記載はない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は該オストワルド熟成と該還元銀生成調節の両者を最適化しうる平板状AgX乳剤粒子の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は次項によって達成された。

1) 少なくとも分散媒を含む溶液中で、少なくとも核形成、オストワルド熟成を経ることによって、平行な双晶面を2枚以上含むハロゲン化銀乳剤粒子を製造する方法において、該熟成が大気圧の1.05倍以上の加圧下で行なわれることを特徴とするハロゲン化銀乳剤粒子の製造方法。

2) 少なくとも分散媒を含む溶液中で、少なくとも核形成とオストワルド熟成を経ることによって、平行な双晶面を2枚以上含むハロゲン化銀乳剤粒子を製造する方法において、該熟成が、かぶり防止剤の存在下で、pHが(該かぶり防止剤の熟成温度におけるpKa<sub>a</sub> - 0.5 < pH)で行なわれることを特徴とするハロゲン化銀乳剤粒子の製造方法。

3) 該熟成に続く結晶成長時のpHが(pH < 該かぶり防止剤の結晶成長時の温度のpKa<sub>a</sub>)であることを特徴とする前記2)記載のハロゲン化銀乳剤粒子の製造方法。

4) 少なくとも分散媒を含む溶液中で、少なくとも核形成とオストワルド熟成を経ることによって、平行な双晶面を2枚以上含むハロゲン化銀乳剤粒子を製造する方法

40において、該熟成をNH<sub>3</sub>および／もしくは有機アミンの存在下でpH 8.0以上で3分間以上行ない、次にpHを7.5以下に下げ、3分間以上熟成することを特徴とするハロゲン化銀乳剤粒子の製造方法。なお、本発明のpKa<sub>a</sub>は、かぶり防止剤を用いる熟成または熟成に続く結晶成長時の使用温度におけるかぶり防止剤のpKa<sub>a</sub>を表わす。

50【0007】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明の平板状AgX乳剤粒子の製造方法は少なくとも分散媒と水を含む水溶液中で、少なくとも核形成、オストワルド熟成を経る。従ってまず、核形成過程から順に説明

する。

#### A. 核形成過程

平行双晶面を含む平板状粒子の核形成は、少なくとも分散媒と水を含む分散媒水溶液中へ、銀塩溶液もしくは銀塩溶液とハロゲン塩溶液を  $pBr$  2.5以下の条件下で添加することによりなされる。これに関しては特開昭58-113926～113928、同63-151618、同61-14630、同63-107813～107814、特開平2-838、同2-28638、同3-163433の記載を参考にすることができる。この場合、平行2重双晶粒子比率の高い核を形成する為には、分散媒として分子量が60,000～2000のゼラチンがより好ましく、ゼラチン濃度としては0.2～1.6重量%がより好ましい。 $pBr$  値としては1～2.5がより好ましく、核形成期間は6分以下が好ましく、2分以下がより好ましい。温度は60°C以下が好ましく、50°C以下がより好ましく、5～45°Cが更に好ましい。

#### 【0008】B. 熟成過程

該核形成で微小な平板粒子核が形成されるが、同時に多数のそれ以外の微粒子（特に無双晶、一重双晶、非平行2重双晶粒子）が形成される。これは溶液中で溶質イオンがランダム ウォーキングしている為である。従って次のオストワルド熟成過程で平板粒子核以外の粒子を消滅させる必要がある。この熟成過程に関しては、前述の文献の記載を参考にすることができる。従来公知の熟成法は主に次の3つに大別される。

【0009】1) 核形成後、溶液の  $pBr$  値を2.5～1.0、好ましくは2.3～1.4に調整し、 $A g X$  溶剤を添加し、3分間以上、好ましくは5分間以上熟成す\*30

$$T_1 = 100 + 0.0367(P - 760) - 0.000023(P - 760)^2 \quad (1)$$

これを沸点上昇という。希薄溶液では沸点の上昇高を△T、不揮発性物質の重量モル濃度mの間に次の関係がある。 $\Delta T = K_m$ 、水溶液では $K = 0.52$ 。なお、加圧下で加熱する反応装置としては、既知のあらゆるオートクレーブ装置を用いることができる。料理用圧力釜や圧力なべもオートクレーブ装置の一種である。該オートクレーブ装置の種類、使用法、攪拌法等の詳細に関してはガッターマン、ウィーラント著、漆原ら訳、有機化学実験書、A章、共立出版（1966年）、下中邦彦編、世界大百科辞典、「オートクレーブ」の項、平凡社（1970年）、日本化学会編、新実験化学講座1、基本操作II、第5章、丸善（1975年）の記載を参考にすることができる。

【0012】溶液の攪拌方法としては、次の磁気攪拌法が好ましい。図1に示すように、磁石を有する攪拌羽根を外部から回転磁石を用いて回転させる方法である。この場合、攪拌羽根とその駆動系は非接触である為に、反応容器の機密性に対する問題は解消され、より大きいP値を用いることができる。この場合、使用温度よりも高

\*る方法。熟成中に $A g NO_3$ を添加することもできる。

2) 核形成後、溶液の  $pBr$  値を2.5以下、好ましくは1.0～2.0に調整し、 $A g X$  溶剤なしの状態で3分間以上第1熟成し、次いで $A g NO_3$ を添加し、 $pBr$  値を0.1以上、好ましくは0.3以上上げ、 $A g X$  溶剤を添加して3分間以上、第2熟成する方法。

3) 核形成後、溶液の  $pBr$  値を2.5以下、好ましくは1.0～2.0に調整し、 $A g X$  溶剤なしの状態で3分間以上、熟成する方法。熟成中に $A g NO_3$ を添加することもできる。

いずれも温度は核形成温度に対して好ましくは10°C以上、より好ましくは20°C以上昇させて行なわれる。得られる平板状粒子の単分散性の点で2)の方法がより好ましい。該熟成過程に対して下記(1)～(3)の本発明の熟成法を適用することができる。

#### 【0010】(1) 加圧熟成法

本発明の第1の態様では核熟成時の反応容器内の圧力を大気圧の1.05倍以上、好ましくは1.2～1.0倍、より好ましくは1.5～5倍にする。加圧下の方が水の沸騰や蒸発を防ぎ、温度を80°C以上、好ましくは90°C以上、より好ましくは103～200°Cに上げることができ、好ましい。通常、溶液の温度を沸点以上に上げることはできない。従って、温度は沸点以下にすることが好ましい。溶液の沸点に関しては次の記載を参考にすることができる。圧力  $P$  mmHg のもとにおける水の沸点 ( $T$ , °C) は(1)式で近似される。また、逆に温度  $T_1$  を設定すればその時の蒸気圧  $P$  が求まる。また、不純物質を溶かした溶液の沸点は純溶媒の沸点より高くなる。

#### 【0011】

いキュリー点を有する永久磁石を用いることが好ましい。即ち、使用温度で磁力劣化の少ない永久磁石を用いることが好ましい。該回転磁石は図1に示すように反応容器の下および／もしくは上、更には周囲に設置することができる。用いられる磁石は保磁力  $H_c$ 、残留磁束密度  $B_r$ 、磁気エネルギー積  $B \cdot H$  が大きく、その磁性が熱的、機械的、電磁的に安定で、耐久性が高く、安価であることが好ましい。具体例として Fe、Co を主成分とした合金系磁石 (MK銅、アルニコ磁石、Fe-Cr-Co、Cu-Ni-Fe等)、化合物系磁石 (バリウムフェライト等の酸化物磁石、Sm-Co、Mn-Al等) をあげることができる。

【0013】永久磁石の種類やそのキュリー温度等の詳細に関しては日本化学会編、化学便覧応用化学編 P. 1019～1032、丸善（1986）、電気・電子材料ハンドブック、IV章、朝倉書店（1987）の記載を参考にすることができる。攪拌法としてはその他、加熱による自然対流法、容器の震トウ法、完全な機密性は難しいが外部動力による攪拌羽根による攪拌法をあげること

ができる。

【0014】反応溶液の加熱法としては従来公知のあらゆる方法を用いることができる。例えば(i)図1の加熱部に熱交換媒体を流す方法、または該加熱部に電気加熱体を設置し、加熱する方法、(ii)反応容器内に中空加熱管を設置し、該加熱管中に熱交換媒体を流す方法、または該加熱管内に電気抵抗加熱体を設置し、加熱する方法、および(i)、(ii)の併用をあげることができ。熱交換媒体としては水、水蒸気、液状有機物、火炎ガス等をあげることができ、沸点が100°C以上の油脂類、100°C以上の水蒸気がより好ましい。該加熱法や該加熱媒体の詳細に関しては特願平3-160395の記載を参考にすることができる。

【0015】製造工程的には次の方法がより好ましい。従来の反応装置で核形成した後、該乳剤を加圧容器に移液し、熟成する。熟成が終れば次の結晶成長用反応容器に移液し、結晶成長させる。即ち、直列バッチ方式である。直列バッチ方式に関しては特開平3-200952の記載を参考にすることができる。その他、同一の反応容器を用い、該熟成時のみ、容器を密閉系にし、加圧下で熟成することもできる。

【0016】該熟成法は前記1)～3)のいずれの熟成法に対しても適用することができる。また、前記2)の熟成法の場合、第1熟成と第2熟成の両方に対して適用することもできるし、第2熟成のみに適用することもできる。しかし、特にA g X溶剤を要する工程により好ましく用いることができる。A g X溶剤の添加量を減少、好ましくは0にすることができる。加圧下で銀塩を添加する場合は、プランジャーポンプで該圧力以上の押し出し力で押し出せばよい。銀塩の添加時のみ、大気圧に戻して添加することもできる。

【0017】温度を上げれば上げる程、A g Xの溶解度が上昇し、NH<sub>3</sub>等のA g X溶剤が不要になるという利点を有するが、ゼラチン等の分散媒の熱分解が促進されるという欠点を有する。従って温度は200°C以下で選ぶことがより好ましい。また、該分解は溶液のpHが中性点から離れるにつれ、促進される。それはゼラチン鎖はアミド結合を有する為、その酸加水分解反応やアルカリ加水分解反応が促進される為である。この分解反応を抑制する為には、溶液のpHをpH3～9に保つことが好ましく、pH3～7.5に保つことがより好ましい。該加圧下の熟成は通常、3分間以上、好ましくは5～50分間、行なわれる。最終的に得られる乳剤粒子の写真性を考慮して最も好ましいpH、pBr、温度、熟成時間の組み合わせを選ぶことができる。

【0018】(2)かぶり防止剤存在下の熟成  
本発明の第2の態様では、該熟成をかぶり防止剤の存在下で熟成を行なう。かぶり防止剤の添加量は10<sup>-2</sup>～5×10<sup>-5</sup>モル/リットルで、好ましくは2×10<sup>-3</sup>～10<sup>-4</sup>モル/リットルである。該かぶり防止剤はヘテロ原

子として少なくとも一個の窒素原子を含む飽和または不飽和の5～7員環を含む化合物であり、この環は更に置換基をもっていてもよいし、また縮合環をもっていてもよい。更に窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。好ましい化合物の一種は下記一般式(2)で表わされる化合物である。

【0019】Z-Y

(2)

式中、Zは具体的にはアゾール環(例えばイミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンズイミダゾール、ベンズインダゾール、ベンズトリアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ベンズセレナゾール、ピラゾール、ナフトチアゾール、ナフトイミダゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、ブリン)、ビリミジン環、トリアジン環、ビリジン環、アザインデン環(例えばトリアザインデン、テトラザインデン、ベンタザインデン)であり、好ましくはイミダゾール、テトラゾール、ベンズイミダゾールを除くアゾール環、アザインデン環であり、より好ましくはアザインデン環であり、更に好ましくはテトラザインデン環である。最も好ましくは、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7テトラザインデンである。

【0020】また、Yは水素原子または置換基を表わし置換基の具体例としては置換または無置換のアルキル基(例えば、メチル、エチル、ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、スルホプロビル、ジープロビルアミノエチル、アダマンタン、ベンジル、p-クロロフェニル)、アルケニル基(例えば、アリル)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、3,5-ジカルボキシフェニル、m-スルホフェニル、p-アセトアミドフェニル、3-カブリルアミドフェニル、p-スルファモイルフェニル、m-ヒドロキシフェニル、p-ニトロフェニル、3,5-ジクロロフェニル、2-メトキシフェニル)、ヘテロ環残基(例えば、ビリジンなど)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素)、メルカブト基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ)、アシリル基(例えば、アセチル)、アシリルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、カブロイルアミノ、メチルスルホニルアミノ)、置換アミノ基(例えば、ジエチルアミノ、ヒドロキシアミノ)、アルキル又はアリールチオ基(例えば、メチルチオ、カルボキシエチルチオ、スルホブチルチオ)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)などが挙げられる。

【0021】含窒素複素環化合物の他の好ましい例としては下記の一般式(4-2)で表わされるようなジスル

## フィルド体

Z-S-S-Z (3)  
 が挙げられる。ここでZは前記Zと同じである。かぶり防止剤としては、上記化合物の他、それらのかぶり防止剤を2価の連結剤で有機化学的に結合した対称または非対称化合物も好ましく用いることができる。該2価の連結剤とは炭素数20以下の2価の連結基を表し、具体的にはアルキレン、アリーレン、アルケニレン、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-O-、-S-、-CO-、-NR-（Rはアルキル基、アリール基、水素原子を表わす）、ヘテロ環2価基（例えばトリアジン等）を単独または組合せて構成されるものを表わす。該化合物の詳細に関しては特開平3-109539、特開昭61-14630の記載を参考にすることができる。

【0022】具体的な化合物例として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7テトラザインデン(TAI)、4-ヒドロキシ-1,3,3a,7テトラザインデンをあげることができる。これらの化合物の詳細に関しては後述の文献の記載を参考にすることができる。熟成中の乳剤のpHは、かぶり防止剤のプロトン解離指数をpKaとした場合、(pKa, -0.5 < pH)で行なわれ、(pKa, -0.2 < pH < pKa, +2.0)が好ましく、(pKa, < pH < pKa, +1.5)の範囲がより好ましい。該かぶり防止剤存在下の熟成法は前記1)～3)のいずれの熟成過程に対しても用いることができるが、特にAgX溶剤を要する工程に好ましく用いることができる。AgX溶剤の添加量を減少、好ましくは0にすることができる為である。

【0023】また前記加圧熟成法を併用することも好ましい。より少ない添加量で熟成効果を得ることができる。熟成温度は50°C以上が好ましく、70～150°Cがより好ましい。ここでpKa<sub>a</sub>は溶液中の全かぶり防止剤分子の内、半数がプロトンを解離した状態になるpH値を指す。一般に酸解離定数はK<sub>a</sub> = [H<sup>+</sup>] · [A<sup>-</sup>] / [HA]、即ちpKa = -log K<sub>a</sub> = pH - 10g{[A<sup>-</sup>] / [HA]}で表わされ、[A<sup>-</sup>] = [HA]の時はpKa = pH = pKa<sub>a</sub>となる。該熟成は3分間以上が好ましく、5～50分間がより好ましい。

【0024】この場合、解離したかぶり防止剤は、Ag<sup>+</sup>と種々の錯体を形成〔例えば(Ag<sup>+</sup>)<sub>n</sub>(TAI)<sub>m</sub>、(Ag<sup>+</sup>)<sub>n</sub>(TAI)<sub>m</sub>(X<sup>-</sup>)<sub>q</sub>〕。錯体で、n、m、qは1～3の整数〕して、銀イオンの溶解度を上昇させ、熟成を促進する。該熟成後にpHを(pH < pKa<sub>a</sub>)、好ましくは(pH < pKa<sub>a</sub>, -0.3)、より好ましくは(pH < pKa<sub>a</sub>, -0.5)にする。この条件下ではカブリ防止剤は殆んどプロトンを解離せず、Ag<sup>+</sup>との錯体を殆ど形成しない。従って、熟成促進剤やAgX溶剤としては作用しない。従ってNH<sub>3</sub>と同様の使い方ができる。

【0025】NH<sub>3</sub>の場合は、AgX溶剤として有効に作用するpH領域は約9以上である(25°CにおけるNH<sub>3</sub> + H<sup>+</sup> ⇌ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のpKa<sub>a</sub>値は9.24であり、pH9以下ではAgX溶剤となるNH<sub>3</sub>の存在比率が少なくなる)が、かぶり防止剤のpKa<sub>a</sub>値は、殆んどが8より小である。従って、NH<sub>3</sub>に比べてより低いpHで熟成促進剤として使える利点がある。熟成後のpHを前記pH領域にすることにより、後の工程でその作用を無効化することができる。従って、本発明でいうかぶり防止剤とは好ましくはpKa<sub>a</sub> < 8、より好ましくはpKa<sub>a</sub> < 7、最も好ましくはpKa<sub>a</sub> < 6.5のかぶり防止剤を指す。該pKa<sub>a</sub>値およびその求め方に関しては、A. E. Martellら、Critical Stability Constants, 1～3巻、Plenum Press (1974, 1975, 1977)、藤代ら著、溶液の性質II、東京化学同人(1968)の記載を参考にすることができる。酸解離定数の場合はpH滴定法がより好ましい。

【0026】(3)熟成後に銀核量を制御する方法  
 本発明の第3の態様では、該オストワルド熟成後に、生20成した銀核量を最適レベルに調整する為の調整熟成を行なう。この方法は該オストワルド熟成を、NH<sub>3</sub>および／もしくは有機アミンの存在下で、pH8.0以上、特に9.0以上で行なった場合に特に有効である。銀核(但し、高pHではAgOH、Ag<sub>2</sub>Oの生成も伴なう)の生成量は熟成時のpH、温度、pBr、熟成時間に依存し、温度が高くなる程、またpHが高くなる程、銀核形成は促進される為である。これに関しては図4を参考にすることができる。

【0027】この熟成で過剰に形成された銀核(銀核の30サイズと量)を、次の調整熟成により最適レベルに調整する。AgOHやAg<sub>2</sub>Oの生成量も最適レベルに調整される。例えばAg<sub>2</sub>OはAg<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O ⇌ 2AgOH ⇌ 2Ag<sup>+</sup> + 2OH<sup>-</sup>でOH<sup>-</sup>を酸で除去することにより取り除かれる。Ag<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> ⇌ AgOHの平衡定数Kは[AgOH] / [Ag<sup>+</sup>] · [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>2.3</sup>であるから[AgOH] / [Ag<sup>+</sup>] = 1を与えるpHは11.7である。従って、このような高pH条件ではAgOHの生成が多くなる。溶液の酸化還元電位(以後、Redox電位と記す)を銀核のRedox電位よりも貴にする程、銀核は酸化され、消滅する。乳剤のpHを下げる程、また、酸化剤の添加量を増す程、また添加する酸化剤の標準Redox電位が貴な程、また、熟成温度が高く、時間が長い程該銀核の消滅が促進される。従って、それぞれの製品目的に応じて、該条件を選び、最適な銀核量に調整することが好ましい。熟成時間は3分間以上が好ましく、5～50分間がより好ましい。短時間すぎると反応が急峻すぎて不均一反応となり、長時間すぎると製造時間が長くなり、製造効率が低下する為である。

40 【0028】溶液のpHは7.5以下、好ましくは7～

50 【0029】溶液のpHは7.5以上、好ましくは7～

1. 5. より好ましくは2~6である。pHを下げる程、溶液のRedox電位がより貴な方にシフトする。pHを上げればまた元に戻る。即ち、pHの調整により、容易に可逆的に、Redox電位を調整できる。また、ゼラチンがpH緩衝剤として働く為、溶液のpH値は安定している。従って、pHの調整で該銀核量を調整することがより好ましい。酸化剤を添加した時は、未反応の該酸化剤が後の工程に残らないように用いることがより好ましい。酸化剤としてはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、酸素酸（塩）、過酸化物、金属・非金属の酸化物、チオスルファン酸類等をあげることができる。

【0029】酸化剤に関しては日本化学会編、新実験化学講座15、酸化と還元、丸善（1976）、特開昭61-003134、欧州特許0435355A1、化学大辞典、「酸化剤」の項、共立出版（1963）の記載を、また種々の酸化剤とその標準Redox電位に関しては、A.J.Bardら編、水溶液中の標準電位（Standard Potentials in Aqueous Solution）、Marcel Dekker Inc.（1985）、電気化学協会編、電気化学便覧、丸善（1985）の記載を参考にすることができる。ゼラチン水溶液のpHを変化させた時のRedox電位に関しては特開平2-146033の記載を参考にすることができる。また、還元銀核が酸化されるRedox電位に関しては谷、フォトグラフィックサイエンスアンドエンジニアリング、27巻、75~80（1983）の記載を参考にすることができる。

【0030】なお、有機アミン化合物もNH<sub>3</sub>と同様に有効なAgX溶剤として用いることができるが、特に脂肪族の1~3級アミン化合物はpKa<sub>a</sub>がNH<sub>3</sub>のpKa<sub>a</sub>値より高い為に不利である。アニリン等の芳香族有機アミン化合物のpKa<sub>a</sub>は低い為により好ましい。これらの化合物の水溶液中におけるpKa<sub>a</sub>値に関しては、日本化学会編、化学便覧基礎編、第10章、丸善（1984）の記載を参考にすることができる。このようにして、該銀核サイズと量を調整した後、溶液のpH、pBr、Redox電位等を、結晶成長に最も好ましい条件に設定して、結晶成長過程に移ることができる。

#### 【0031】C. 結晶成長過程

溶質イオンを溶液状で添加した時、溶質イオンの粒子表面への拡散はFickの拡散式〔即ち、濃度差（C<sub>b</sub>-C<sub>e</sub>）の1乗に比例〕に従って拡散する。ここでC<sub>b</sub>はバルク溶液中の溶質イオン濃度である。一方、粒子表面上に成長の為の準安定2次元核が形成される頻度は、該準安定核をAg<sup>+</sup>のn量体と考えると（C<sub>s</sub>-C<sub>e</sub>）<sup>n</sup>に比例する。これは溶質イオンがrandom walkingしている為である。ここでC<sub>s</sub>は粒子表面における溶質イオン濃度、C<sub>e</sub>は粒子表面における溶質イオンの平衡溶解濃度である。従って溶液の過飽和度が上がれば準安定核が多数形成され、溶質イオンの拡散が律速（拡散律速）となり、低過飽和では、準安定核形成が律速（反応律速）

となる。

【0032】反応律速では、準安定核形成確率は成長活性点の総表面積に比例（平板粒子の場合は、エッジのトラフ部の面積で、粒径をp<sub>t</sub>とするとπp<sub>t</sub>に比例する）し、これが成長速度に比例する。従って、成長とともに粒径分布は広がる。厚い平板粒子に比べて薄い平板粒子の方がエッジ部に対する拡散球が小さく（図2を参考にする事ができる）、拡散供給速度がはやい為に、両者のバランス点はより高過飽和側になる。これに関しては図3を参考にすることができる。濃度プロファイルは、主平面部はエッジ部より、より高過飽和濃度に接した時に成長することを表わしている。従って、例えば0.10μm厚以下の平板粒子は高過飽和度下でも成長とともにサイズ分布が広がりやすい。厚さが0.15μm以上の平板粒子の40~75°Cにおける臨界添加速度の活性化エネルギー値（但し温度変化による溶解度変化分は差し引いている）は約1~2 kcal/molであり、拡散律速成長を示すが、0.10μm厚の平板粒子の該値は、より大きい値を示し、反応律速の寄与が大きくなることを示している。

【0033】しかし、いずれの場合も通常、過飽和度を高くする程、得られる平板粒子の粒子サイズ分布は狭くなる。多くの場合、拡散律速と反応律速を種々の割合で含む複合成長機構で成長すると見なすことができる。粒径のみ異なり、厚さおよびその他の条件が同じ平板粒子（厚さが0.15μm以上）を高過飽和度下（臨界添加速度の60%以上）で成長させると、dp/dt=一定の成長となる。これは粒径が異なっても、厚さが同じならばエッジ部に形成されるドーナツ状拡散層の厚さが同じ為である。一方、低過飽和度下（臨界添加速度の20%以下）で成長させると、dp/dt=πp<sub>t</sub>、即ち、loge(p<sub>t</sub>/p<sub>0</sub>)=tとなる。ここでp<sub>t</sub>は成長開始時の粒径で、tは成長期間、p<sub>0</sub>はt時間後の粒径を示す。

【0034】その間の過飽和度で成長させると、dp/dt=一定~πp<sub>t</sub>の関係で成長する。また平板粒子の粒径方向の成長速度dp/dtは厚さdに反比例する。従って一般的には、平板粒子はdp/dt=(一定~πp<sub>t</sub>)/dの関係に従って成長する。一方、高過飽和にすればする程、平板粒子の主平面上の過飽和度も上昇し、エッジ方向の成長に対する主平面上の成長割合が促進され、平板粒子は厚くなる。従って、両者の関係を考慮して、それぞれの目的に応じて、最も好ましい条件（臨界添加速度の好ましくは20~99%の添加速度の中で最も好ましい条件）を選んで用いることができる。

【0035】結晶成長時の溶質の添加方法としては銀塩溶液とハロゲン塩溶液を添加する方法、0.1μm径以下の予め調製された微粒子乳剤を添加する方法、流量加速添加法、濃度加速添加法およびそれらの2つ以上の併用添加法を用いることができる。微粒子は2重以上の多重双晶面やらせん転位を実質的に含んでいない微粒子が

好ましい。これらの詳細に関しては特願平2-142635、同2-43791および後述の文献の記載を参考にすることができる。結晶成長時のpBr値は4以下が好ましく3~0.6がより好ましい。pHは1~12、好ましくは2~10の内、最も好ましい値を目的に応じて選ぶことができる。その他の結晶成長条件に関しては前記A項記載の文献を参考にすることができる。

## 【0036】D. その他

本発明法で製造できる平板状AgX乳剤粒子は、全AgX粒子の投影面積の60%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上が次の特徴を有する。アスペクト比は3.0以下、好ましくは2~2.0、より好ましくは4~1.0。平行双晶面の枚数は2枚以上、好ましくは2~3枚、より好ましくは2枚。円相当投影粒径は5μm以下、好ましくは0.3~3μm。ハロゲン組成はAgBrClIでI<sup>-</sup>含率は3.0モル%以下が好ましく、2.0モル%以下がより好ましい。Br<sup>-</sup>含率は7.0モル%以上が好ましく、8.0モル%以上がより好ましい。粒子サイズ分布の変動係数は3.5%以下が好ましく、2.0%以下がより好ましく、1.5%以下が更に好ましい。

【0037】ここでアスペクト比とは平板粒子の(直径/厚味)を指し、直径とは粒子を電子顕微鏡で観察した時、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。また、厚味は平板状粒子の主平面間の距離を指す。該平板状コア/シェル型粒子ここで変動係数は該粒子の投影面積の円換算直径で表わされる粒子サイズのバラツキ(標準偏差)を平均粒子サイズで割った値を指す。本発明法で製造できる平板状粒子の粒子構造に特に制限はない。粒子構造の具体例に関しては特開平2-28638、特願平3-202967の記載を参考にすることができる。また、アスペクト比が2より小の粒子に関しては特開平3-163433の記載を参考にすることができる。その他特願平3-285488の記載も参考にすることができる。

【0038】前記熟成工程で溶液のpHを下げる為に用いられる酸に特に制限はなく、あらゆる無機酸、有機酸を用いることができる。通常はHNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、酢酸が好ましく、HNO<sub>3</sub>がより好ましい。また、pHを上げる為に用いられるアルカリ剤に特に制限はなく、あらゆるアルカリ剤を用いることができるが、通常はKOH、NaOHが好ましい。本発明法を用いた場合、粒子内部に還元銀核を殆んど形成しないで平行双晶面を有する粒子を形成できる。該粒子は表面を予めかぶらせた直接反転用感光材料に好ましく用いることができる。得られた粒子をホスト粒子とし、エビタキシャル粒子を形成して用いてもよい。また、該粒子をコアとして内部に軸位線を有する粒子を形成してもよい。その他、該粒子をサブストレートとして、サブストレートと異なるハロゲン組成のAgX層を積層させ、種々の既知のあらゆる粒子構造の粒子を作ることもできる。こ

れらに関しては後述の文献の記載を参考にすることができる。また、得られた乳剤粒子に対し、通常、化学増感核が付与される。

【0039】この場合、該化学増感核の生成場所と数/cm<sup>2</sup>が制御されていることが好ましい。これに関しては特開平2-838号、同2-146033号、特願平2-73079号の記載を参考にすることができる。また、該平板粒子をコアとして、浅内潜乳剤を形成して用いてもよい。また、コア/シェル型粒子を形成することもできる。これについては特開昭59-133542号、同63-151618号、米国特許第3,206,313号、同3,317,322号、同3,761,276号、同4,269,927号、同3,367,778号の記載を参考にすることができる。本発明の方法で製造したAgX乳剤粒子を他の1種以上のAgX乳剤とブレンドして用いることもできる。ブレンド比率は適宜、最適比率を選んで用いることができる。

【0040】本発明のAgX乳剤を製造する場合、粒子形成から塗布時までに添加することのできる添加剤に特に制限はない。また、既知のあらゆる技術との組み合わせを用いることができる。これらに関しては例えば下記文献の記載を参考にすることができる。添加することのできる添加剤はハロゲン化銀溶剤(熟成促進剤ともいう)、ハロゲン化銀粒子へのドープ剤〔第8族貴金属化合物、その他の金属化合物(金、鉄、鉛、カドミウム等)、カルコゲン化合物、SCN化合物等〕、分散媒、かぶり防止剤、安定剤、増感色素(青、緑、赤、赤外、パンクロ、オルソ用等)、強色増感剤、

【0041】化学増感剤(イオウ、セレン、テルル、金及び第8族貴金属化合物、リン化合物の単独およびその組み合わせ添加による化学増感剤で最も好ましくは金、イオウ、セレン、テルル化合物の組み合わせからなる化学増感剤、塩化第1スズ、二酸化チオウレア、ボリアミンおよびアミンボラン系化合物等の還元増感剤)、かぶらせ剤(ヒドラジン系化合物等の有機かぶらせ剤(無機かぶらせ剤)、界面活性剤(消泡剤等)、乳剤沈降剤、可溶性銀塩(AgSCN、リン酸銀、酢酸銀等)、潜像安定剤、圧力減感防止剤、増粘剤、硬膜剤、現像剤(ハイドロキノン系化合物等)、現像変性剤、色像形成剤、カラー写真用添加剤等であり、具体的な化合物および使用方法等については、下記文献の記載を参考にすることができる。

【0042】その他、粒子形成、乳剤の水洗、化学増感、分増感、塗布、露光、現像の各工程に関して、また、AgX乳剤塗布物の層構成、塗布物の保存法等に関して、下記文献に記載された既知技術、既知化合物とのあらゆる組み合わせ構成を用いることができる。

【0043】本発明の装置を用いて製造したハロゲン化銀乳剤は、黑白ハロゲン化銀写真感光材料〔例えば、Xレイ感材、印刷用感材、印画紙、ネガフィルム、マイク

ロフィルム、直接ポジ感材、超微粒子乾板感材(LSIフォトマスク用、シャドー用、液晶用マスク用)]、カラー写真感光材料(例えばネガフィルム、印画紙、反転フィルム、直接ポジカラー感材、銀色素漂白法写真など)に用いることができる。更に拡散転写用感光材料(例えば、カラー拡散転写要素、銀塩拡散転写要素)、熱現像感光材料(黑白、カラー)、高密度digital記録感材、ホログラフィー用感材なども用いることができる。これらの詳細に関しては下記文献の記載を参考にすることができる。

【0044】リサーチディスクロージャー(Research Disclosure)、176巻(アイテム17643)(12月、1978年)、同307巻(アイテム307105、11月、1989年)、ダフィン(Duffin)著、写真乳剤化学(Photographic Emulsion Chemistry)、Focal Press, New York(1966年)、ビル著(E. J. Bill)、写真用ハロゲン化銀乳剤の安定化(Stabilization of Photographic SilverHalide Emulsions)、フォーカル プレス(Focal Press)、ロンドン(1974年)、ジェームス編(T. H. James)、写真過程の理論(The Theory of Photographic Process)第4版、マクミラン(Macmillan)、ニューヨーク(1977年)

【0045】グラフキデ著(P. Glafkides)、写真の化学と物理(Chimie et Physique Photographiques)、第5版、エディション ダ リジンヌヴェル(Edition de l' Usine Nouvelle)、パリ(1987年)、同第2版、ポウル モンテル、パリ(1957年)、ゼリクマンら(V. L. Zelikman et al.)、写真乳剤の調製と塗布(Making and Coating Photographic Emulsion)、Focal Press(1964年)、ホリスター(K. R. Hollister)ジャーナル オブ イメージング サイエンス(Journal of Imaging science)、31巻、P. 148~156(1987年)、マスカスキー(J. E. Maszkasky)、同30巻、P. 247~254(1986年)、同32巻、P. 160~177(1988年)、同33巻、P. 10~13(1989年)、

【0046】フリーザーら編、ハロゲン化銀写真過程の基礎(Die Grundlagen Der Photographic Prozesse Mit Silverhalogeniden)、アカデミッシェフェルラーグゼルシャフト(Akademische Verlagsgesellschaft)、フランクフルト(1968年)。日化協月報1984年、12月号、P. 18~27、日本写真学会誌、49巻、P. 7~12(1986年)、同52巻、P. 144~166(1989年)、特開昭58-113926~113928、同59-90841号、同58-111936、同62-99751、同60-143331、同60-143332、同61-14630、同62-6251、同63-220238、同63-151618、同63-281149、同59-133542、同59

-45438、同62-269958、同63-305343、同59-142539、同62-253159、同62-266538、同63-107813、同64-26839、同62-157024、同62-192036、

【0047】特開平1-297649、同2-127635、同1-158429、同2-42、同2-24643、同1-146033、同2-838、同2-28638、同3-109539、米国特許第4,636,461、同4,942,120、同4,269,927、同4,900,652、同4,975,354、欧洲特許第0355568A2、特願平2-326222、同2-415037、同2-266615、同2-43791、同3-160395、同2-142635、同3-146503、

【0048】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の実施態様はこれに限定されるものではない。

#### 20 実施例1

反応容器にゼラチン水溶液[平均分子量( $M_w$ )=15,000のゼラチン8.4g、KBr 5.4gを含み、pH 6.0]1200ccを入れ、30°Cに恒温し、攪拌しながらAg-1水溶液[100cc中にAgNO<sub>3</sub> 20g、M<sub>w</sub>=15,000のゼラチン0.7g、HNO<sub>3</sub> 1N液0.17ccを含む]とX-1水溶液[100cc中にKBr 14.9g、M<sub>w</sub>=15,000のゼラチン0.7gを含む]を4.8cc/分で66秒間添加した。次にゼラチン水溶液170cc(脱イオン化アルカリ処理ゼラチン3.8gを含む)を入れ、温度を75°Cに上昇させた。溶液のpHは4.0である。12分間の第1熟成をした後、Ag-2水溶液(AgNO<sub>3</sub> 1.8g/cc)を7cc/分で添加し、銀電位を30mVに上昇させた。次に該乳剤を図1の反応容器に移液し、反応容器内のガス圧を1.5気圧とし、温度を100°Cにした。磁石攪拌しながら30分間熟成した後、反応溶液を、結晶成長用容器へ移液した。

【0049】KBr-1溶液(10g/100cc濃度)を添加し、銀電位を-20mVにし、更にKOH(1N)液を添加し、pHを4.5に調節した。75°Cに恒温し、攪拌しながらAg-2水溶液とX-2水溶液(KBr 1.31g/cc)を12cc/分で7分間、該電位でC. D. J. 添加した。続いて、開始流量17cc/分、直線流量加速1.0cc/分で20分間のC. D. J. 添加した。2分間攪拌した後、降温し、沈降剤と硝酸を添加し、35°Cで沈降水洗した。ゼラチン溶液を添加し、乳剤を再分散し、pH 6.4、pAg 8.6にした。得られた乳剤粒子のレプリカの透過型電子顕微鏡写真像(TEM像)を観察した所、平均粒径1.08μm、平均アスペクト比5.5、六角形状平均粒子の投影面積比

40 40 N)液を添加し、pHを4.5に調節した。75°Cに恒温し、攪拌しながらAg-2水溶液とX-2水溶液(KBr 1.31g/cc)を12cc/分で7分間、該電位でC. D. J. 添加した。続いて、開始流量17cc/分、直線流量加速1.0cc/分で20分間のC. D. J. 添加した。2分間攪拌した後、降温し、沈降剤と硝酸を添加し、35°Cで沈降水洗した。ゼラチン溶液を添加し、乳剤を再分散し、pH 6.4、pAg 8.6にした。得られた乳剤粒子のレプリカの透過型電子顕微鏡写真像(TEM像)を観察した所、平均粒径1.08μm、平均アスペクト比5.5、六角形状平均粒子の投影面積比

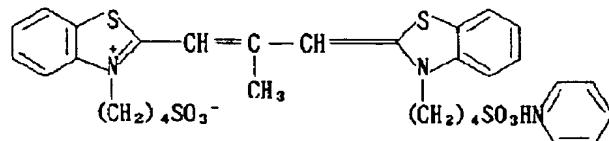
率9.9%以上、粒子サイズ分布の変動係数( $C_V$ )1.2%であった。

[0050] 實施例2

第1熟成の終了までを実施例1と同じにした。次にA g - 2水溶液を7cc／分で添加し、銀電位を15mVに調節した。75°Cに恒温し、pKa<sub>a</sub>が6.3であるTA I (4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7テトラザインデン)の1重量%水溶液を17cc添加し、溶液のpHを6.7に調節した。この状態で20分間熟成し、次に硝酸でpHを4.5に調節し、更にKB r-1液を添加し、銀電位を-20mVに調節した。後は実施例1と同じ結晶成長を行ない、同じ水洗を行ない、再分散した。得られた乳剤粒子のレプリカのTEM像を観察した所、平均粒径1.1μm、平均アスペクト比5.5、六角形状平板粒子の投影面積比率99.9%以上、粒子サイズ分布のC.V.は13%であった。

### 【0051】实施例3

第1熟成の終了までを実施例1と同じにした。次にA g - 2水溶液を7 cc/分で添加し、銀電位を10 mVに調節した。KOH液でpHを6.0に調節した後、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>（5.0重量%）液9.5ccとNH<sub>3</sub>（2.5重量%）液9.5ccを添加し、20分間熟成した。次に硝酸を添加し、pHを2.8とし、15分間、熟成を行なった。次にKOH液でpH4.5に調節し、KBr-1液で銀電位を-20 mVに調節した。10分間熟成を行なった後、後は実施例1と同じ結晶成長を行ない、同じ水洗を行ない、再分散した。得られた乳剤粒子のレブリカのTEM像を観察した所、平均粒径1.08 μm、平均アスペクト比5.4、六角形状平板粒子の投影面積比率99.9%以上、粒子サイズ分布のC.V.は11%で\*30



【表1】

\* あつた。

### (0052) 比較例 1

$\text{NH}_3$  を添加し、熟成する所までは実施例3と同じでした。次に硝酸で pH 5.3 に調節し、KBr-1液で銀電位を -20 mV に調節した。後は実施例1と同じ結晶成長を行ない、同じ水洗を行ない、再分散した。得られた乳剤粒子のレプリカのTEM像を観察した所、平均粒径 1.1  $\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 5.4、六角形状平板粒子の投影面積比率 9.9% 以上、粒子サイズ分布の G.V. は 11.5% であった。

10 C. V. は 11.5% であった。

〔0053〕実施例1、2、3と比較例1で得られた乳剤を55℃に昇温し、それぞれに色素1を飽和吸着量の60%添加し、10分後にハイボを $10^{-5}$ モル／モルAgX、金増感剤（塩化金酸とチオシアノ酸カリの1：50モル比混合液）を金で $7 \times 10^{-6}$ モル／モルAgXだけ添加し、30分間熟成をした。温度を40℃に下げ、かぶり防止剤を $7 \times 10^{-3}$ モル／モルAgXだけ添加し、10分後に塗布助剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）と増粘剤「ボリ（4-ヌスチレン）ナ

20 トリウム塩)を加え、ゼラチン保護層とともに、それぞれの乳剤を三酢酸セルロース透明ベース上に銀1.5g/m<sup>2</sup>で塗布し、乾燥させた。該塗布試料を光学ウェッジを通して、10<sup>-2</sup>秒の青露光をし、フジフィルム製現像液「ハイレンドール」にて、20°Cで4分間の現像をした。写真性の結果を表1に示した。比較例1の乳剤に比べて、実施例1、2、3の乳剤はかかりが低く、高感度であった。

(0054)

〔化〕

[0055]

表1

|       | かぶり   | 相対感度 |
|-------|-------|------|
| 実施例 1 | 0. 19 | 120  |
| " 2   | 0. 21 | 121  |
| " 3   | 0. 20 | 118  |
| 比較例 1 | 0. 35 | 100  |

## 【0056】参考例1

特開平2-146033の実施例11の記載に従って、八面体AgBr粒子をpH3の条件で調製した。平均粒子0.75μmで粒子サイズ分布のC.V.は4%であった。該乳剤を水洗し、再分散(pH6.4,pAg8.6)し、ビニルスルホン系硬膜剤を添加し、TACベース上に500μg/cm<sup>2</sup>の銀量で塗布した。一方、蒸留水100ccと、該乳剤100ccを入れた容器40個を準備し、該乳剤を60°Cに保ちながら溶液のpHとpBrをマトリックス的に種々変化させた乳剤を調製した。pHは硝酸とKOHを用い、KNO<sub>3</sub>液のダブルシャンクション型比較電極とガラス電極を用いて調整した。pBrはAgNO<sub>3</sub>液とKBr液を用い、計算量の添加で調整した。攪拌しながら塗布フィルムを浸し、7分間もしくは60分間経時した後、20°Cで5分間の水洗をした。

【0057】次に金補力液〔ジェームスら、P.S.A. Journal、14巻、349(1948)に記載されている〕に20°Cで3分間浸漬し、5分間の水洗をし、MA-A-1現像液(バーチラ、Journal of Photographic Science, 23巻、294(1975)に記載されている。)を用い、20°Cで10分間現像をした。続いて、停止液、定着液に通し、水洗し、乾燥させ、かぶり濃度を測定した。かぶり濃度が増加はじめる(かぶり濃度0.2を与える)条件は図1で示される。該曲線の上側でかぶり濃度が高くなる。温度を下げるとき、該曲線は上側にシフトし、温度を上げると該曲線は下側にシフトした。但し、AgBrの60°Cの溶解度を $1.58 \times 10^{-11}$ (M/L)<sup>2</sup>とした。

## 【0058】

## 【発明の効果】

1) 加圧熱成法の場合、溶液の沸騰や蒸発を防いで、より高い熱成温度を選ぶことができる。従って、AgX溶

剤の使用量を減らすか、好ましくは0にすることができる。この為に熟成工程中、および後の工程におけるAgX溶剤の種々の悪い作用を減じることができる。該熟成時の還元銀の生成量は、熟成時の溶液のpHおよび酸化還元電位を選ぶことにより、最適状態を選ぶことができる。最適条件は、pH、pBr、Redox電位、温度、熟成時間に依存し、それらを実験計画法的に変化させ、最適条件を選ぶことができる。NH<sub>3</sub>を用いなければ、溶液のpHを任意に選ぶことができる。

【0059】2) かぶり防止剤を熟成促進剤として用いた場合、次の利点がある。溶液のpH値をかぶり防止剤のpKa。より高くすると、かぶり防止剤は熟成促進剤として作用し、該pKa。より低くすると、好ましくはpKa。-0.3より低くすると、熟成促進剤として作用しなくなる。従って、熟成後にpHを好ましくはpKa-0.3より低くすると、後の結晶成長過程で無影響になる。多くのかぶり防止剤のpKa。値は7より低い為、NH<sub>3</sub>を用いた時に比べて、熟成pHをより低く選ぶことができる。従って過度の還元銀の生成を防止することができる。

【0060】3) NH<sub>3</sub>を用いて熟成を行なった場合、過度の還元銀が生じることがある。それはNH<sub>3</sub>の添加により、溶液のpHが上昇する為である。この場合、熟成後にpHを7.5以下に下げ、熟成し、還元銀を酸化し、最適値まで還元銀の量を減少させることができる。以降の過程を好ましくはpH7以下で行なえば、NH<sub>3</sub>はAgX溶剤として作用しない。この手法により、NH<sub>3</sub>を用いたことによる写真性に対する副作用を小さくすることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】加圧下でハロゲン化銀乳剤粒子を熟成する反応装置の具体例を示す。

【図2】(a) 図は厚い平板粒子の成長時の溶質イオン

濃度プロファイルの断面図を表わし、(b)図は薄い平板粒子の成長時の該断面図を表わす。

【図3】薄平板粒子と厚平板粒子のエッジ部への溶質イオンの拡散供給速度と過飽和濃度( $C_b - C_s$ )の関係、および該エッジ部での準安定核形成確率と過飽和濃度( $C_s - C_e$ )の関係を表わす。

【図4】 $A g B r$ 乳剤粒子を $60^{\circ}C$ で、種々の条件下で7分間、もしくは60分間の熟成をした時、かぶりが生じはじめるpH、pAgの関係を表わす曲線。

【符号の説明】

1. 加熱体
2. 搅拌羽根
3. ボルトナット締め具
4. ハロゲン化銀乳剤
5. 回転磁石

\* 6. 駆動用回転磁石

7. 反応容器

8. 反応容器のフタ

9. ポールベアリング

10. 開閉コック付きの乳剤の導入管

11. 開閉コック付き移液管

21. 厚い平板粒子の断面図

22. 薄い平板粒子の断面図

23. 溶質イオン濃度プロファイル

24. 溶質イオン濃度プロファイル

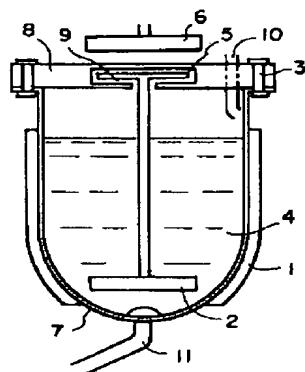
31. 準安定核形成確率と過飽和濃度( $C_s - C_e$ )の関係を表わす曲線

32. 薄平板粒子のエッジ部への溶質イオンの拡散供給速度と過飽和濃度( $C_b - C_s$ )の関係を表わす直線

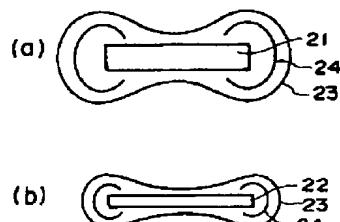
33. 厚平板粒子の該関係を表わす直線

\*

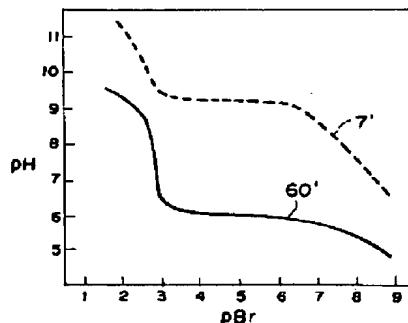
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

